

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 11 363 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
C 23 C 14/06
C 23 C 14/35
C 03 C 17/36
G 02 B 1/10
G 02 B 5/26

DE 42 11 363 A 1

②① Aktenzeichen: P 42 11 363.6
②② Anmeldetag: 4. 4. 92
②③ Offenlegungstag: 7. 10. 93

⑦① Anmelder:
Leybold AG, 63450 Hanau, DE

⑦② Erfinder:
Szczyrbowski, Joachim, Dr., 8758 Goldbach, DE;
Braatz, Christoph, 6452 Hainburg, DE

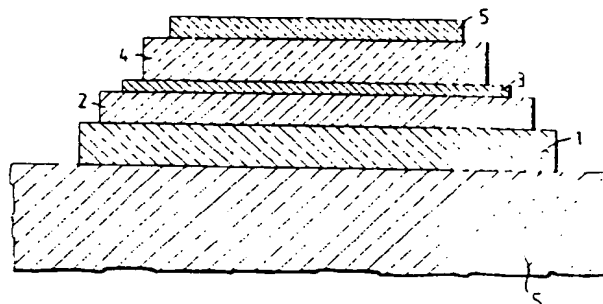
⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	33 16 548 C2
DE	39 24 935 A1
DE	38 25 671 A1
DE	36 28 057 A1
DE	28 30 723 A1
US	49 02 081
US	48 83 721
US	39 78 273
EP	04 18 435 A1
EP	03 32 717 A1

EP 03 04 234 A2
EP 02 19 273 A2
MAISSEL, Leon I.;
GLANG, Reinhard: Handbook of Thin Film
Technology, McGraw Hill, New York, 1970, S.4-33
bis 4-44;

⑤④ Verfahren zum Herstellen von Scheiben mit hohem Transmissionsverhalten im sichtbaren Spektralbereich und mit hohem Reflexionsverhalten für Wärmestrahlung sowie durch das Verfahren hergestellte Scheiben

⑤⑦ Verfahren zum Herstellen von Scheiben mit hohem Transmissionsverhalten im sichtbaren Spektralbereich und mit hohem Reflexionsverhalten für Wärmestrahlung. Die Scheiben werden durch Kathodenzerstäubung beschichtet. Auf den Substraten S wird eine erste Schicht 1 aus ZnO mit einer Dicke von 400 Å aufgebracht. Es folgt eine zweite Schicht 2 aus einem der Metalle Ag mit einer Dicke von 90 Å, eine dritte Schicht 3 aus Ti oder NiCr mit einer Dicke von 15 Å und eine vierte Schicht 4 aus ZnO mit einer Dicke von 320 Å. Schließlich wird eine fünfte Schicht 5 aufgebracht, und zwar aus TiO₂ mit einer Dicke von 70 Å.



DE 42 11 363 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 93 308 040/515

7/53

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Scheiben mit hohem Transmissionsverhalten im sichtbaren Spektralbereich und mit hohem Reflexionsverhalten für Wärmestrahlung durch Beschichten von transparenten Substraten mit Hilfe von Kathodenzerstäubung sowie die durch das Verfahren hergestellte Scheiben.

Derartige Scheiben sollen insbesondere im Winter verhindern, daß Wärme aus einem Raum nach außen hin abgestrahlt wird. Geeignete Schichtsysteme werden im allgemeinen als "Low-e" (Low-emissivity) bezeichnet.

Ein herkömmliches Low-e-Schichtsystem besteht aus verschiedenen Kategorien von Schichten, die verschiedene Eigenschaften und auch verschiedene Aufgaben in diesem System zu erfüllen haben:

a) Im allgemeinen bildet eine elektrisch hochleitende Schicht, oft ein Metall wie Ag, Au oder Cu, mit sehr niedrigem Strahlungsemissions-Koeffizienten, die eigentliche Low-e- (Low-emissivity-) Beschichtung.

b) Da jedoch eine Metallschicht eine hohe Lichtreflexion (d. h. eine niedrige Lichttransmission) im sichtbaren Bereich aufweist, wird diese mit Hilfe von zusätzlichen transparenten Schichten entspiegelt. Eine weitere Aufgabe dieser transparenten Schichten ist es, einen erwünschten Farbton und eine hohe mechanische und chemische Beständigkeit des Systems zu gewährleisten.

c) Um die dünne Metallschicht sowohl während des Herstellungsprozesses als auch nach der Herstellung gegen eine aggressive Umgebungsatmosphäre zu schützen und gleichzeitig eine gute Haftfestigkeit der nächstliegenden Oxidschicht zu gewährleisten, wird auf diese Metallschicht (Ag, Au, Cu) oft eine sogenannte Blockerschicht (Barrierenschicht, Haftvermittlerschicht) aus Metall (To) oder Suboxid aufgebracht.

Um die vorgenannten Aufgaben zu erfüllen, wurde eine herkömmliche Low-e-Beschichtung wie folgt aufgebaut:

Substrat / SnO_2 / Ag / NiCr als Blocker / SnO_2

wobei

- das Substrat eine transparente, inorganische oder organische Glasplatte oder eine transparente, organische Folie ist,
- die Ag-Schicht eine elektrisch leitende Schicht,
- die Oxide die Antireflexbeschichtung bilden und
- der Blocker die Schutzschicht für die Ag-Schicht und den Haftvermittler zur Oxidschicht bilden.

Alle bisher bekannten Low-e-Schichtsysteme reagieren sehr sensibel auf Feuchtigkeit, besonders bei erhöhter Temperatur wie beispielsweise während der Sommermonate. Bei solchen Bedingungen agglomeriert und oxidiert die Ag-Schicht, weshalb sich auf dem Schichtsystem dann dunkle Flecken bilden. Der bisher benutzte Metall- oder Suboxiddblocker aus Metallen wie Al, Cu, Cr, Zr, Ti, Ni, Zn, Ta und anderen oder deren Legierungen schützten dabei das jeweilige Low-e-System offensichtlich nicht ausreichend gegen Korrosion.

Eine erhöhte Beständigkeit der Low-e-Beschichtung gegen NaCl ist insbesondere notwendig, wenn die hergestellten Scheiben über See transportiert werden sollen. Die hohe SO_2 -Beständigkeit ist dagegen erforderlich, wenn die Scheibe zum Beispiel in Gebieten mit Schwerindustrie, wo eine sehr hohe Umweltverschmutzung mit SO_2 herrscht, benutzt werden soll.

Die bisher bekannten Low-e-Beschichtungen sind mechanisch weich und ihre chemische Beständigkeit besonders gegen Feuchtigkeit (z. B. NaCl- oder SO_2 -Wasserlösungen) ist unbefriedigend. Einige bekannte Schichtsysteme (US 4 413 877, DE 33 07 661, EP 01 58 318, EP 02 26 993, US 4 786 563) werden erfahrungsgemäß nach zwei Stunden unter Testbedingungen, die in DIN 50021 (NaCl-Test) oder DIN 50018 (SO_2 -Test) definiert sind, vollkommen zerstört.

Es gibt auch Low-e-Schichtsysteme, die eine befriedigende Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit besitzen (EP 03 04 234, US 4 985 312). Keines dieser Schichtsysteme ist jedoch ausreichend beständig gegen NaCl-Wasserlösung oder gegen SO_2 -Wasserlösung (wie in den Normen DIN 50021 und DIN 50018 festgelegt).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, ein Low-e-Schichtsystem mit einer sehr hohen Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit und gegenüber chemischen Angriffen zu schaffen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß auf das Substrat eine erste Schicht aus ZnO mit einer Dicke von etwa 400 Å, eine zweite Schicht aus Ag mit einer Dicke von etwa 90 Å, einer dritten Schicht aus Ti oder NiCr mit einer Dicke von etwa 15 Å, eine vierte Schicht aus ZnO mit einer Dicke von etwa 320 Å und schließlich eine fünfte Schicht aus TiO_2 mit einer Dicke von etwa 70 Å aufgebracht wird.

Eine transparente Scheibe mit den gewünschten Eigenschaften ist vorzugsweise mit einer ersten etwa 400 Å dicken Schicht aus ZnO, einer zweiten etwa 90 Å dicken Schicht aus Ag, einer dritten etwa 15 Å dicken Schicht aus Ti oder NiCr, einer vierten etwa 320 Å dicken Schicht aus ZnO und einer fünften etwa 70 Å dicken Schicht aus TiO_2 versehen. Die Schichten einer solchen Scheibe bestehen Tests gemäß DIN 50021 und DIN 50018 ohne jede Beanstandung.

Scheiben nach der Erfindung lassen sich dadurch herstellen, daß die Schichten im Vakuum mit Hilfe der Magnetron-Kathodenzerstäubung aufgebracht werden. Dieses Verfahren ermöglicht beim Einsatz von Durchlaufanlagen die Beschichtung grober Glasscheiben besonders wirtschaftlich. Dabei ist die Herstellung der Metalloxidschichten durch reaktive Magnetron-Kathodenzerstäubung von metallischen oder Legierungstargets in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre durchführbar. Die metallischen Schichten werden durch Zerstäubung in

einer sauerstofffreien Atmosphäre aufgebracht. Für geringfügige Modifikationen der optischen Schichteigenschaften kann es allerdings vorteilhaft sein, der Beschichtungsatmosphäre kleine Mengen an Sauerstoff zuzusetzen.

Beispiel 1

5

In einer Sputteranlage, die mit einer Beschichtungseinrichtung für Magnetron-Kathodenzerstäubung ausgerüstet ist, wurden auf eine Float-Glasscheibe von 2 mm Dicke im Format 50 × 50 mm nacheinander folgende Schichten aufgebracht:

- eine ZnO-Schicht durch reaktive Zerstäubung eines Zn-Targets in Argon-Sauerstoff-Atmosphäre bei einem Druck von 4×10^{-3} mbar in einer Dicke von ca. 40 nm,
- eine Ag-Schicht der Dicke 9 nm durch Zerstäubung eines Ag-Targets in Argon-Atmosphäre bei einem Druck von 3×10^{-3} mbar,
- eine Ti-Schicht der Dicke 1,5 nm durch Zerstäubung eines Ti-Targets in Argon-Atmosphäre bei einem Druck von 3×10^{-3} mbar,
- eine ZnO-Schicht durch reaktive Zerstäubung eines Zn-Targets in Argon-Sauerstoff-Atmosphäre bei einem Druck von 4×10^{-3} mbar in einer Dicke von ca. 30 nm,
- eine TiO₂-Schicht durch reaktive Zerstäubung eines Ti-Targets in Argon-Sauerstoff-Atmosphäre bei einem Druck von 4×10^{-3} mbar in einer Dicke von ca. 7 nm.

10

15

20

Beispiel 2

Mit Hilfe der gleichen Sputteranlage wurden auf eine Float-Glasscheibe von 2 mm Dicke im Format 50 × 50 mm nacheinander folgende Schichten aufgebracht:

25

- eine ZnO-Schicht durch reaktive Zerstäubung eines Zn-Targets in Argon-Sauerstoff-Atmosphäre bei einem Druck von 4×10^{-3} mbar in einer Dicke von ca. 40 nm,
- eine Ag-Schicht der Dicke 9 nm durch Zerstäubung eines Ag-Targets in Argon-Atmosphäre bei einem Druck von 3×10^{-3} mbar,
- eine NiCr-Schicht der Dicke 1,5 nm durch Zerstäubung eines NiCr-Targets in Argon-Atmosphäre bei einem Druck von 3×10^{-3} mbar,
- eine ZnO-Schicht durch reaktive Zerstäubung eines Zn-Targets in Argon-Sauerstoff-Atmosphäre bei einem Druck von 4×10^{-3} mbar in einer Dicke von ca. 30 nm.

30

35

Die hergestellten Schichtsysteme wurden anschließend auf Feuchtigkeit, NaCl- und SO₂-Beständigkeit getestet. Die Prozeduren der einzelnen Tests sind wie folgt:

Salzsprühtest

Test nach DIN 50021 bzw. ASTM B-117-79. Die Proben werden einem indirekten Salznebel mit 5% NaCl ausgesetzt. Die Temperatur der Lösung beträgt 25°C, die der Kammer 35°C. Die Testdauer beträgt 24 Stunden.

40

SO₂-Test

Test nach DIN 50018. Bei diesem Test werden 0,2 Liter SO₂ in 2 Liter destilliertem Wasser gelöst. Die Proben werden dieser Atmosphäre 8 Stunden bei einer Temperatur von 40°C ausgesetzt. Danach bleiben die Proben für weitere 16 Stunden in der geöffneten Probenkammer, um auf Raumtemperatur abzukühlen.

45

Feuchtlagerungstest

50

In diesem Test werden die Proben 48 Stunden einer Temperatur von 55°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85% ausgesetzt. Ausgehend von Raumklima werden diese Bedingungen in einer halben Stunde erreicht. Testgerät ist ein Klimaschrank der Firma Heraeus Vötsch.

Die Ergebnisse wurden nach folgender Benotung ausgewertet:

55

Salzsprühtest und SO₂-Test

- 1 kein Angriff,
- 2 Schädigung unter 1% ($S < 1\%$)
- 3 Schädigung von 1–5% ($1\% < S < 5\%$)
- 4 Schädigung von 5–25% ($5\% < S < 25\%$)
- 5 Schicht noch vorhanden, aber leicht abwischbar
- 6 Schicht läßt sich mit Wasser abspülen.

60

65

Feuchtlagerungstest

- 1 kein Angriff

- 2 Schädigung unter 1% ($S < 1\%$)
 3 Schädigung von 1–5% ($1\% < S < 5\%$)
 4 Schädigung von 5–25% ($5\% < S < 25\%$)
 5 Schädigung von 25–50% ($25\% < S < 50\%$)
 6 Schädigung mehr als 50% ($50\% < S$).

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle dargestellt:

Nr.	Haft-schicht	Spiegel-schicht	Blok-ker	Schutz-schicht 1	Schutz-schicht 2	Ty(%)	Beständigkeit	
							Feucht.	NaCl
1	ZnO	AG	Ti	ZnO	TiO ₂	86,5	1,2	1,3
2	ZnO	AG	NiCr	ZnO	TiO ₂	85,3	1,1	1,5
Zum Vergleich								
3	SnO ₂	AG	NiCr	SnO ₂		83,8	4,0	6,0

- In der anhängenden Zeichnung ist ein Substrat S dargestellt, das durch eine Glasscheibe aus Mineralglas gebildet ist. Auf dem Substrat S befindet sich eine erste Schicht 1 mit einer Dicke von 400 Å, die aus ZnO besteht. Auf diese Schicht ist eine zweite Schicht 2 aus Ag mit einer Dicke von 90 Å aufgebracht. Auf diese Schicht ist eine dritte Schicht 3 aus einem der Metalle NiCr oder Ti oder deren Mischungen mit der Dicke von ca. 15 Å aufgebracht. Auf diese dritte Schicht ist wiederum eine vierte Schicht 4 aus ZnO mit der Dicke von 320 Å aufgebracht. Schließlich ist auf die vierte Schicht eine fünfte Schicht 5 aus TiO₂ mit einer Dicke von 70 Å aufgebracht. Sämtliche Schichten 1 bis 5 sind durch ein Kathodenzerstäubungsverfahren aufgebracht, das — für sich genommen — zum Stand der Technik gehört.

Patentansprüche

- Verfahren zum Herstellen von Scheiben mit hohem Transmissionsverhalten im sichtbaren Spektralbereich und mit hohem Reflexionsverhalten für Wärmestrahlung durch Beschichtung von transparenten Substraten mit Hilfe von Kathodenzerstäubung, **gekennzeichnet durch**
 - eine erste Schicht aus ZnO mit einer Dicke von etwa 400 Å,
 - eine zweite Schicht aus Ag mit einer Dicke von etwa 90 Å,
 - eine dritte Schicht, die als metallische oder suboxidische (unterstöchiometrische) Schicht aus einem der Metalle Ti oder NiCr mit einer Dicke von etwa 15 Å gebildet ist,
 - eine vierte Schicht aus ZnO mit einer Dicke von etwa 320 Å und
 - eine fünfte Schicht aus TiO₂ mit einer Dicke von etwa 70 Å.
- Verfahren zum Herstellen von Scheiben mit hohem Transmissionsverhalten im sichtbaren Spektralbereich und mit hohem Reflexionsverhalten für Wärmestrahlung durch Beschichtung von transparenten Substraten mit Hilfe von Kathodenzerstäubung sowie die nach diesem Verfahren hergestellte transparente Scheibe nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die aus Ti oder NiCr gebildete Schicht und die aus ZnO gebildete Schicht zusammen den Blocker bilden, wobei der Blocker jeweils beiderseits der Metallschicht aus Ag vorgesehen ist.
- Transparente Scheibe mit hohem Transmissionsverhalten im sichtbaren Spektralbereich und mit hohem Reflexionsverhalten für Wärmestrahlung, gekennzeichnet durch
 - eine erste auf die Scheibe aufgebrachte Schicht aus ZnO mit einer Dicke von etwa 400 Å,
 - eine zweite Schicht aus Ag mit einer Dicke von etwa 90 Å,
 - eine dritte Schicht, die als metallische oder oxidische (unterstöchiometrische) Schicht aus einem der Metalle Ti oder NiCr mit einer Dicke von etwa 15 Å gebildet ist,
 - eine vierte Schicht aus ZnO mit einer Dicke von etwa 320 Å und
 - eine fünfte Schicht aus TiO₂ mit einer Dicke von etwa 70 Å.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

